

(d)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-287208

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

(51)Int.Cl.⁵
C08F 2/38識別記号 MCJ
府内整理番号 7442-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全10頁)

(21)出願番号 特願平5-155523

(22)出願日 平成5年(1993)6月25日

(31)優先権主張番号 038429

(32)優先日 1993年3月29日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590002035

ローム アンド ハース カンパニー
ROHM AND HAAS COMPANY
NYアメリカ合衆国 19106-2399 ペンシル
バニア州 フィラデルフィア, インディペ
ンデンス モール ウエスト 100(72)発明者 トーマス フランシス マッカラム ザ
サードアメリカ合衆国ペンシルバニア州フィラデ
ルフィア, ノース ウッドストック スト
リート 832

(74)代理人 弁理士 浅村皓 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】連鎖移動剤の有効利用方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は次亜リン酸またはその塩を連鎖移動
剤として有効利用する方法に関するものである。【構成】 本発明の方法は、重合を少なくとも50重量
%の最終ポリマー固体含有レベルまで行い、次亜リン酸
またはその塩を連鎖移動剤として有効利用する方法である。生成されるポリマーは、塗料組成物用の分散剤、ラ
ンドリイおよび食器洗浄機用洗剤用の添加剤、鉱物分散
剤、カオリン クレイ用の分散剤、およびスケーリング
防止剤、水処理および製油用の分散剤および腐食防止剤
として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次亜リン酸またはその塩を連鎖移動剤として有効利用する方法であつて、一種または二種以上のモノマーの少なくとも20重量%が、モノエチレン状不飽和酸あるいはその塩である一種または二種以上のモノマーを、

- (a) 水
- (b) 一種または二種以上の水溶性開始剤、および
- (c) 次亜リン酸またはその塩

の存在の下に重合させることからなり、上記モノエチレン状不飽和酸あるいはその塩の約80-100%を、水および0-100%の次亜リン酸またはその塩を含有する重合反応器中に計量して導入して、少なくとも50重量%の最終ポリマー固体含有レベルを得る方法。

【請求項2】 上記最終ポリマー固体含有レベルが、約52-65重量%である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 上記モノエチレン状不飽和酸あるいはその塩を、水および次亜リン酸またはその塩約20-約80%を含有する重合反応器中に計量して導入する、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 上記一種または二種以上のモノエチレン状不飽和酸あるいはその塩の実質的に全部を、反応器中に計量して導入する、請求項1に記載の方法。

【請求項5】 上記モノエチレン状不飽和酸あるいはその塩の約80-100%を、約5分間-約5時間の期間にわたって重合反応器中に計量して導入する、請求項1に記載の方法。

【請求項6】 上記モノエチレン状不飽和酸あるいはその塩の約80-100%を、約1時間-約3時間の期間にわたって重合反応器中に計量して導入する、請求項1に記載の方法。

【請求項7】 上記一種または二種以上のモノマーが、アクリル酸、メタアクリル酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはその塩である、請求項1に記載の方法。

【請求項8】 上記一種または二種以上のモノエチレン状不飽和酸が、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、マレイン酸、無水マレイン酸、無水1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸、無水3, 6-エボキシ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸、無水5-ノルボーネン-2, 3-ジカルボン酸、無水ビシクロ[2.2.2]-5-オクテン-2, 3-ジカルボン酸、無水3-メチル-1, 2, 6-テトラヒドロフタル酸、無水2-メチル-1, 3, 6-テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、メサコン酸、フマール酸、シトラコン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、アリルホスホン酸、アリルオキシベンゼンスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-(2-プロペニルオキシ)プロパンスルホン酸、イソプロペニルホスホン酸、ビニルホスホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルホスホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、およびそのアリカリ金属塩およびアンモニウム塩からなる群から選ばれる、請求項1に記載の方法。

【請求項9】 上記一種または二種以上のモノマーの約80重量%までが、モノエチレン状不飽和酸を含有していないモノマーである、請求項1に記載の方法。

【請求項10】 上記モノエチレン状不飽和酸を含有していないモノマーが、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート、イソブチルメタアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アリルアルコール、ホスホエチルメタアクリレート、2-ビニルビリデン、4-ビニルビリデン、N-ビニルビロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルイミダゾール、酢酸ビニル、およびスチレンからなる群から選ばれる、請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、連鎖移動剤の有効利用方法に関するものである。特に本発明は次亜リン酸またはその塩を、水性重合における連鎖移動剤として、有効に利用する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 低分子量ポリカルボン酸ポリマーおよびそれらの塩は、分散剤、スケーリング防止剤、洗剤添加剤、金属イオン封鎖剤などとして有用である。一般に、効果的な挙動には50,000以下の分子量が必要であり、多くの場合に、10,000以下の非常に小さい分子量が最も有効である。小さい、特に非常に小さい分子量を有するポリマーの生成には、通常、連鎖移動剤が使用される。次亜リン酸またはその塩（通常、次亜リン酸ナトリウム）は特に望ましい連鎖移動剤であり、これらの化合物がホスフィネート官能性基およびホスホネート官能性基を水溶性ポリマー分子中に導入し、これらの基がかなりの用途における優れた挙動に寄与することから、主として選択される。本明細書および特許請求の範囲の記載において使用されているものとして、「次亜リン酸」の用語は、明確に異なる意味が示されていないが、その塩を包含するものとする。

【0003】 次亜リン酸を連鎖移動剤として使用する公知の方法の大部分に共通する問題点は、その効果を失うことにある。連鎖移動剤のほとんどが連鎖移動反応に明確に参加しなくなる。かなりの部分がポリマー中に取り込まれず、未反応のまま残されるか、または亜リン酸またはその塩などの別種の無機化合物に変換される。その

結果として、低分子量を得るために、高レベルの次亜リン酸が要求される。次亜リン酸は比較的高価なものであるから、これが有効に使用されないと、低分子量ポリマー生成が高価なものとなる。非常に小さい分子量のポリマーを生成する場合に、必要とされる次亜リン酸のレベルは、当該次亜リン酸が効果的に使用されない限り、禁止的に高価なものになる。

【0004】この効果の消失から生じる第二の欠点は、かなりの量の未反応次亜リン酸化合物またはその他の無機残留物が反応生成物中に残ることにある。これらの塩は、生成物の性能に関与しないので、反応生成物の活性を薄めることになる。若干の場合、例えば濃縮クレイスラリー製造の場合には、これらの塩は分散プロセスを妨害することもある。

【0005】次亜リン酸の連鎖移動剤としての効果を増大させる方法の一つが、Hughes等に対する米国特許No. 5,077,361に記載されている。Hughesらによって開示された方法は、当該カルボン酸モノマーの20-100%を中和する途中の操作を必要とする。この方法は次亜リン酸の有効性化に関して格別の改良を示すが、別の意味で充分ではない。すなわち、途中の中和操作を必要とすることから、中和剤の取扱いおよび中和剤それ自体の取扱いが伴なう費用による害を受ける。さらにまた、この方法はカルボン酸モノマーの中和熱を除去しなければならないという挑戦を受けることになる。さらにまた、操作途中の中和は、カルボン酸ポリマーの塩の生成をもたらす。

【0006】

【発明の開示】本発明の目的はこれらの従来技術が伴う問題を解決することにある。本発明の第一の態様に従い、次亜リン酸またはその塩を、連鎖移動剤として有効に利用する方法が提供される。この方法は、一種または二種以上のモノマーの少なくとも20重量%が、モノエチレン状不飽和酸あるいはその塩である一種または二種以上のモノマーを、

- (a) 水
- (b) 一種または二種以上の水溶性開始剤、および
- (c) 次亜リン酸またはその塩

の存在の下に重合させることからなり、上記モノエチレン状不飽和酸あるいはその塩の約80-100%を、水および0-100%の次亜リン酸またはその塩を含有する重合反応器中に計量して導入して、少なくとも50重量%の最終ポリマー固体含有レベルを得る方法である。

【0007】本発明の方法で使用される連鎖移動剤、すなわち連鎖調整剤は、次亜リン酸またはその塩、例えば次亜リン酸ナトリウム-水和物または次亜リン酸アンモニウムである。連鎖移動剤は好ましくは、総モノマー重量に基づいて約20重量%までのレベル、最も好ましくは、総モノマー重量に基づいて約2-約10重量%までのレベルで使用する。

【0008】驚くべきことに、次亜リン酸を、連鎖移動剤として使用する場合に、その最終ポリマー固体レベルが連鎖移動効率に対して主要効果を有することが見出された。この最終ポリマー固体レベルとは、重合の終了時点に反応器中に存在する、ポリマーおよび水の重量に対するポリマーの重量である。少なくとも約50重量%の最終固体含有レベルにまで重合を行うことによって、当該連鎖移動プロセスに参加し、ポリマー中に、特にジアルキルホスホネートポリマー中に、取り込まれる次亜リン酸のパーセンテージ(%)は格別に増加する。

【0009】好ましくは、重合は約50-約70重量%、最も好ましくは、約52-約65重量%の最終ポリマー固体レベルまで行う。約70重量%以上の最終ポリマー固体レベルにおいて、このポリマー溶液の粘度は、混合が困難になる点にまで増加する。ポリマー溶液を充分に混合しないと、ゲル生成またはその他の不純物が見出されることがある。約50重量%以下の最終ポリマー固体レベルにおいては、この連鎖移動剤の効率は減少される。約50-約70重量%の最終ポリマー固体レベルまで重合を行うことによって、ポリマー中に取り込まれる次亜リン酸連鎖移動剤の相対量は、少なくとも80%、好ましくは少なくとも90%になることが見出された。

【0010】本発明のポリマー製造方法は、実質的に有機溶媒を含有しない水性方法である。先ず初めに分離した供給物として、水を重合反応器に導入する。この水は反応混合物の他の成分の一種または二種以上、あるいはそのうちのいくつかの組み合わせのための溶剤として作用する。この水の総量は最終ポリマー固体レベルを約50-約70重量%の好ましいレベルが得られるように選択する。

【0011】本発明の方法では、一種または二種以上のモノマーの少なくとも20重量%がモノエチレン状不飽和酸である、一種または二種以上のモノマー重合用の連鎖移動剤として次亜リン酸化合物を使用する。モノエチレン状不飽和酸は、モノ-酸、ジ-酸またはポリ-酸であることができ、これらの酸はカルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、その塩またはその組み合わせであることができる。適当なモノエチレン状不飽和酸の例には、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、およびそのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩である。

【0012】適当なモノエチレン状不飽和ジカルボン酸およびシス-ジカルボン酸の無水物の例には、マレイン酸、無水マレイン酸、無水1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸、無水3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸、無水5-ノルボーネン-2,3-ジカルボン酸、無水ビシクロ[2.2.2]-5-オクテン-2,3-ジカルボン酸、無水3-メチル-1,

2, 6-テトラヒドロフタル酸、無水2-メチル-1, 3, 6-テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、メサコン酸、フマール酸、シトラコン酸およびそのアルカリ金属塩およびアンモニウム塩がある。その他の適当なモノエチレン状不飽和酸の例には、アリルスルホン酸、アリルホスホン酸、アリルオキシベンゼンスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-(2-ブロペニルオキシ)プロパンスルホン酸、イソブロペニルホスホン酸、ビニルホスホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、およびそのアリカリ金属塩およびアンモニウム塩がある。

【0013】最も好ましくは、一種または二種以上のモノエチレン状不飽和酸は、アクリル酸、メタアクリル酸、または2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸である。これらの一種または二種以上のモノエチレン状不飽和酸は、モノマー総重量の少なくとも約20重量%、好ましくはモノマー総重量の少なくとも約40重量%を構成する。これらの一種または二種以上のモノエチレン状不飽和酸は、それらの酸の形態で、あるいは部分的に中和された形態で使用する。一種または二種以上のモノエチレン状不飽和酸の塩が使用される場合には、これらは好ましくは、重合中ではなく、重合の前に中和する。一種または二種以上のモノエチレン状不飽和酸を重合中に中和する場合には、中和溶液は別に、または一緒に、または他の供給物と一緒に、装入することができる。この中和溶液は無機または有機塩基のいづれであることもできる。一種または二種以上のモノエチレン状不飽和酸の部分的中和に好適な塩基の例には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、エタノールアミン、およびトリメチルヒドロキシエチルアンモニウム水酸化物がある。

【0014】さらにまた、本発明の方法は、モノエチレン状不飽和酸を含有していない、一種または二種以上のモノマーの共重合に使用することができる。適当なモノエチレン状不飽和酸を含有していないモノマーの例は、アクリル酸およびメタアクリル酸のC₁-C₄、アルキルエステル、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート、およびイソブチルメタアクリレート；アクリル酸およびメタアクリル酸のヒドロキシアルキルエステル、例えばヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、およびヒドロキシプロピルメタアクリレートを包含する。他のモノエチレン状不飽和酸を含有していないモノマーには、アクリルアミドおよびアルキル置換アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、メタアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、およびN,N-ジメチルアクリルアミドが含まれる。

【0015】別種のモノエチレン状不飽和酸を含有していないモノマーの例には、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アリルアルコール、ホスホエチルメタアクリレート、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルイミダゾール、酢酸ビニル、およびスチレンがある。使用される場合に、一種または二種以上のモノエチレン状不飽和酸を含有していないモノマーは、総モノマー重量の約80重量%より少ない量、好ましくは総

10 モノマー重量の約60重量%より少ない量を構成するようになる。所望により、ポリエチレン状不飽和化合物をこの重合プロセスに配合することができる。ポリエチレン状不飽和化合物は、交差結合剤として機能し、高分子量ポリマーの生成をもたらす。

【0016】本発明の方法の適当な開始剤は、慣用の水溶性開始剤のいずれであってもよい。適当な開始剤の一種には、熱性開始剤、例えば過酸化水素、或る種のアルキルヒドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、過硫酸塩、過エステル、過炭酸塩、ケトンパーオキサイドおよびアゾ開始剤がある。適当なフリーラジカル開始剤の特別の例には、過酸化水素、t-ブチルヒドロパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、tert-アミルヒドロパーオキサイドおよびメチルエチルケトンパーオキサイドがある。これらのフリーラジカル開始剤は、総モノマー重量に基づき約1%～約20%、最も好ましくは、総モノマー重量に基づき約2%～約10%の量で使用する。

【0017】水溶性レドックス開始剤もまた使用することができる。これらの開始剤は、これらに制限されないものとして、重亜硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、過硫酸塩、次亜リン酸塩、イソアスコルビン酸、ナトリウムホルムアミド-スルホキシレートなどを包含する。これらは、適当な酸化剤、例えば上記の熱性開始剤などとともに使用する。レドックス開始剤は代表的に、総モノマー重量に基づき約0.05%～約10%の量で使用する。好適範囲は、総モノマー重量に基づき約0.5%～約5%である。開始剤は組み合わせて使用することもできる。

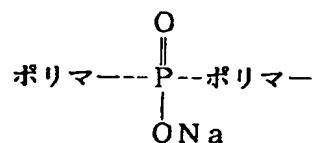
【0018】好ましくは、重合を促進するために、およびまた重合中に分子量を制御するために、一種または二種以上の水溶性金属塩を使用する。銅、鉄、コバルトおよびマンガンのような水溶性金属塩を、総モノマー重量に基づき金属イオン約1-200部/百万(ppm)、最も好ましくは、約5-100ppmのレベルで使用する。好適な金属塩は、銅塩および鉄塩であり、これらには、水性溶液中で銅イオンまたは鉄イオンを発生する全ての無機および有機化合物が含まれる。適当な塩は硫酸塩、硝酸塩、クロライド、ならびにアセテートおよびグルトネートを包含する。

【0019】本発明の方法は、コフィード（共供給）法またはヒール（初期供給）法として行うことができ、好ましい方法は、その組み合わせ方法である。ヒール法は、一種または二種以上の反応剤の全部を重合反応器中に存在させる方法であり、残りの反応剤は経過時間にわたり計量して添加するかまたは供給する。コフィード法は、反応剤の全部を反応器中に経過時間にわたり計量して添加するかまたは供給する方法である。コフィード法とヒール法との組み合わせ方法では、一種または二種以上の反応剤の一部を重合反応器中に存在させ、残りの一種または二種以上の反応剤は経過時間にわたり計量して添加するかまたは供給する。連続方式では、反応器の内容物の連続的取り出しを、反応剤の一部分を添加した後に、例えば約30分後に開始する。残りの反応剤の添加速度は排出速度と等しい速度で継続する。

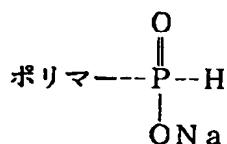
【0020】好ましくは、本発明の方法は、コフィード法とヒール法との組み合わせ方法によって行い、この場合には、連鎖移動剤の一部分を重合反応器中に存在させ、残りの連鎖移動剤およびその他の反応剤は次いで、反応器に計量して添加する。好ましくは、連鎖移動剤の総量の約20-約80%を反応容器中に存在させ、その他の反応剤は反応器に計量して添加する。同様に、任意の成分、例えば金属類を含む、重合反応に使用する他の成分は反応容器に存在させてもよく、あるいは計量して添加してもよく、あるいはまたその組み合わせであってもよい。好ましくは、モノエチレン状不飽和酸またはその塩の約80-100%を反応器に供給し、最も好ましくは、一種または二種以上のモノエチレン状不飽和酸またはその塩および一種または二種以上の水溶性レドックス開始剤の実質的に全部を反応器に供給する。反応器に供給される成分は、分離した供給流として、または一つまたは二つ以上の別の供給流と組み合わせて、供給する

A-ポリマー

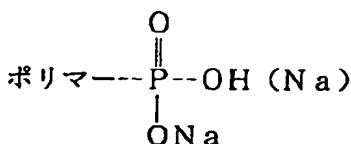
(1) ジアルキルホスフィネート



(2) モノアルキルホスフィネート



(3) モノアルキルホスホネート



【0024】

【化1】

10

ことができる。開始剤と一種または二種以上のモノマーとは、別の供給流として供給すると好ましい。

15

【0021】これらの供給流は好ましくは、直線状で、換言すれば一定の速度で、反応器に供給する。これらの供給は一般に、好ましくは約5分-約5時間、さらに好ましくは、30分-4時間、最も好ましくは、1時間-3時間、の期間にわたって行う。所望により、これらの供給流は一つまたは二つ以上の供給流を一緒に供給し始めるか、および（または）一方の供給は他方の供給が前に完了するようにして段階的に行うことができる。好ましくは、連鎖移動剤供給を一種または二種以上のモノマーの供給と同時に、開始する。さらに好ましくは、連鎖移動剤供給を一種または二種以上のモノマーの供給が完了した時点またはその前に完了させる。重合反応の温度は開始剤の選択、および目標分子量によって変わる。一般に、重合の温度は、該当系の沸点までであるが、重合は加圧の下に行うこともでき、この場合には、さらに高温が使用される。好ましくは、重合温度は、約45-約110°C、最も好ましくは、約60-約105°Cである。

20

【0022】高レベルのポリマー状リン化合物および低無機レベルの無機リン化合物を含有する組成物は、塗料組成物用の分散剤、ランドリイおよび食器洗浄機用の添加剤、鉱物分散剤、カオリン クレイスラリー用の分散剤、およびスケーリング防止剤、水処理およびオイル製造用の分散剤および腐食防止剤を包含する最終使用用途においてさらに有用である。この重合プロセスにおける次亜リン酸の宿命的特徴はこの種の混合物として存在することにある。NMR分析は、下記の組成を示した：

【0023】

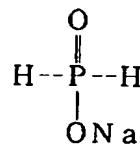
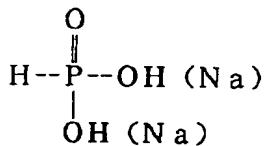
【化1】

25

30

B-無機物質(未取り込み)

(4) 次亜リン酸ナトリウム

(5) 亜リン酸
(または塩)

【0025】ポリマー生成物中に存在するこれらの種の割合は、採用されたプロセスの関数である。例によって示されているように、重合プロセスを、少なくとも50%の最終ポリマー固体レベルまで行った場合には、連鎖移動剤としての次亜リン酸の最も効果的な利用が得られる。換言すれば、この方法は他のさらに費用がかかる手段に頼ることなく、未配合無機化合物の量を減少させ、およびまた種々のポリマーを増加する結果をもたらす。

【0026】ポリマー生成物の分子量および狭い多分散度の制御はまた、連鎖移動剤の有効利用を示唆する。本発明の方法は、ポリマー鎖中に取り込まれたホスフィネートまたはホスホネートを含有する低分子量の水溶性ポリマーをもたらす。低分子量の用語は、重量平均分子量(M_w)が20,000より小さいこと、好ましくは10,000より小さいことを意味する。さらに、本発明の方法は、狭い多分散度を有するポリマーをもたらす。多分散度(D)は、数平均分子量(M_n)に対する重量平均分子量(M_w)の比を表わす。これらの分子量は4,500の M_w を有するポリ(アクリル酸)標準に対して水性ゲル透過クロマトグラフィ(GPC)によって測定される。

【0027】

【実施例】下記の特定の例は、本発明の種々の態様を説明しようとするものであり、本発明のさらに広い態様の範囲を制限しようとするものではない。

例1

機械攪拌機、コンデンサー、温度計およびモノマー、開始剤および次亜リン酸ナトリウム溶液の漸次の添加用の導入口を備えた5ガロン反応器に、脱イオン水6450グラムおよび0.15重量% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水溶液107.5グラムを添加する。このフラスコの内容物を90°Cに加熱し、次いで脱イオン水600グラムに溶解した次亜リン酸ナトリウム1水和物322.5グラムの溶液を加えた。冰状アクリル酸10.750グラムからなるモノマー供給物を調製する。次亜リン酸ナトリウム1水和物322.5グラムを脱イオン水600.0グラムに溶解することによって、連鎖調整剤溶液を調製する。開始剤溶液は、過硫酸ナトリウム107.5グラムを脱イオン水600.0グラムに溶解することによって

20

30

40

50

調製する。モノマー供給物、連鎖調整剤溶液、および開始剤溶液の別々の供給流を添加する。この添加は同時に始め、次いでそれぞれ120分間、95分間および120分間にわたり、直線状に、別々に継続する。この添加期間中は、フラスコの内容物を90-92°Cに維持する。この供給が完了した後に、フラスコの内容物を90-92°Cに、30分間維持する。このデータを下記の表Iに示す。

【0028】例2

機械攪拌機、コンデンサー、温度計およびモノマーおよび開始剤の漸次の添加用の導入口を備えた1リットル、四頸フラスコに、脱イオン水180グラムおよび0.15重量% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水溶液3.0グラムを添加する。このフラスコの内容物を90°Cに加熱し、次いで脱イオン水40.0グラムに溶解した次亜リン酸ナトリウム1水和物22.20グラムの溶液を加えた。冰状アクリル酸300グラムからなるモノマー供給物を調製する。開始剤溶液は、過硫酸ナトリウム3.0グラムを脱イオン水10.0グラムに溶解することによって調製する。モノマー供給物および開始剤溶液の別々の供給流を加熱した攪拌されているフラスコに添加する。この添加は同時に始め、次いでそれぞれ120分間にわたり、直線状に、別々に継続する。この添加期間中は、フラスコの内容物を90-92°Cに維持する。供給が完了した後に、フラスコの内容物を90-92°Cに、30分間維持する。このデータを下記の表Iに示す。

【0029】例3

機械攪拌機、コンデンサー、温度計およびモノマー、開始剤、次亜リン酸ナトリウム溶液および中和溶液の漸次の添加用の導入口を備えた2リットル、四頸フラスコに、脱イオン水70グラムを添加する。このフラスコの内容物を90°Cに加熱する。冰状アクリル酸600グラムからなるモノマー供給物を調製する。次亜リン酸ナトリウム1水和物33.4グラムを脱イオン水43.0グラムに溶解し、次いで0.15重量% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水溶液6.0グラムを添加することによって、連鎖調整剤溶液を調製する。開始剤溶液は、過硫酸ナトリウム6.0グラムを脱イオン水20.0グラムに溶解することによって調製する。50重量%水酸化ナトリウム水

溶液636.0グラムの中和剤共供給物を調製する。モノマー供給物、中和剤共供給物および開始剤溶液の別々の供給流を加熱し、攪拌されているフラスコに添加する。この添加は同時的に初め、次いでそれぞれ120分間にわたり、直線状に、別々に継続する。この添加期間中は、フラスコの内容物を90-92℃に維持する。これらの供給を開始して5分の時点で、連鎖調整剤溶液を反応器中に、115分間にわたって直線状に、別に供給する。この供給が完了した後に、フラスコの内容物を90-92℃に、30分間維持する。このデータを下記の表Iに示す。

【0030】例4

機械攪拌機、コンデンサー、温度計およびモノマー、開始剤および次亜リン酸ナトリウム溶液の漸次の添加用の導入口を備えた500ミリリットル、四頸フラスコに、脱イオン水140グラムを添加する。このフラスコの内容物を90℃に加熱し、次いで脱イオン水10.0グラムに溶解した次亜リン酸ナトリウム1水和物3.50グラムの溶液を加えた。冰状アクリル酸180グラムからなるモノマー供給物を調製し、また2-ビニルピリジン20.0グラムからなる第二のモノマー供給物を調製する。次亜リン酸ナトリウム1水和物3.5グラムを脱イオン水28.4グラムに溶解することによって、連鎖調整剤溶液を調製する。開始剤溶液は、過硫酸ナトリウム2.0グラムを脱イオン水10.0グラムに溶解することによって調製する。モノマー供給物、第二のモノマー供給物、連鎖調整剤溶液、および開始剤溶液の別々の供給流を、加熱した攪拌されているフラスコに添加する。この添加は同時的に初め、次いでそれぞれ120分間、95分間、120分間、および120分間にわたり、直線状に、別々に継続する。この添加期間中は、フラスコの内容物を90-92℃に維持する。この供給が完了した後に、フラスコの内容物を90-92℃に、30分間維持する。このデータを下記の表Iに示す。

【0031】例5

機械攪拌機、コンデンサー、温度計およびモノマー、開始剤および次亜リン酸ナトリウム溶液の漸次の添加用の導入口を備えた1リットル、四頸フラスコに、脱イオン水110グラムおよび0.15重量% FeSO₄·7H₂O水溶液3.0グラムを添加する。このフラスコの内容物を90℃に加熱する。冰状アクリル酸160グラムおよびナトリウム2-アクリラミド-2-メチルプロパンスルホネートの50%水溶液88.5グラムからなるモノマー供給物を調製する。脱イオン水20.0グラム中に次亜リン酸ナトリウム1水和物9.4グラムを溶解することによって連鎖調整剤溶液を調製する。開始剤溶液は、過硫酸ナトリウム2.0グラムを脱イオン水10.0グラムに溶解することによって調製する。モノマー供給物、連鎖調整剤溶液、および開始剤溶液の別々の供給流を、加熱した攪拌されているフラスコに添加す

る。この添加は同時的に初め、次いでそれぞれ120分間、90分間、および120分間にわたり、直線状に、別々に継続する。この添加期間中は、フラスコの内容物を90-92℃に維持する。この供給が完了した後に、フラスコの内容物を90-92℃に、30分間維持する。このデータを下記の表Iに示す。

【0032】比較例1

機械攪拌機、コンデンサー、温度計およびモノマー、開始剤および次亜リン酸ナトリウム溶液の漸次の添加用の導入口を備えた1リットル、四頸フラスコに、脱イオン水364グラムおよび0.15重量% FeSO₄·7H₂O水溶液3.0グラムを添加する。このフラスコの内容物を90℃に加熱し、次いで脱イオン水20.0グラムに溶解した次亜リン酸ナトリウム1水和物9.00グラムの溶液を加えた。冰状アクリル酸500グラムからなるモノマー供給物を調製する。脱イオン水20.0グラム中に次亜リン酸ナトリウム1水和物9.0グラムを溶解することによって連鎖調整剤溶液を調製する。開始剤溶液は、過硫酸ナトリウム3.0グラムを脱イオン水10.0グラムに溶解することによって調製する。モノマー供給物、連鎖調整剤溶液、および開始剤溶液の別々の供給流を、加熱した攪拌されているフラスコに添加する。この添加は同時的に初め、次いでそれぞれ120分間、95分間、および120分間にわたり、直線状に、別々に継続する。この添加期間中は、フラスコの内容物を90-92℃に維持する。この供給が完了した後に、フラスコの内容物を90-92℃に、30分間維持する。このデータを下記の表Iに示す。

【0033】比較例2

機械攪拌機、コンデンサー、温度計およびモノマー、開始剤および次亜リン酸ナトリウム溶液の漸次の添加用の導入口を備えた2リットル、四頸フラスコに、脱イオン水566グラムを添加する。この水を90℃に加熱する。冰状アクリル酸500グラムからなるモノマー供給物を調製する。脱イオン水40グラム中に次亜リン酸ナトリウム1水和物36.8グラムを溶解することによって連鎖調整剤共供給物を調製する。開始剤溶液は、過硫酸ナトリウム5グラムを脱イオン水58グラムに溶解することによって調製する。

【0034】上記アクリル酸、過硫酸ナトリウムおよび次亜リン酸ナトリウムの供給は、攪拌されている水中に、3時間にわたって、直線状に、別々に添加する。温度は90(±)2℃に維持する。重合が完了した後に、このポリマー溶液に、50%水酸化ナトリウム溶液528グラムを添加して、ポリマー溶液を中和する。重合は、約4.5%の最終ポリマー固体レベルまで行う。水酸化ナトリウム溶液の添加後に生成するポリマー溶液は4.2%の固体含有量、pH 4.5、0.01%以下の残留モノマーおよびMw=4320を有した。NMR分析は、この組成が種として例1と同一のものであるが、比

率が異なることを示した。存在した総リンのうちの45%がジアルキルホスフィネートポリマー中に、25%がモノアルキルホスフィネートポリマーおよびホスホネートポリマー中に、取り込まれており、そして30%はポリマー中に取り込まれていなかった。

【0035】比較例3

比較例1の方法を反復するが、次亜リン酸ナトリウム・1水和物添加量を、脱イオン水80グラムに溶解した73.6グラムに増加した。生成するポリマー溶液は41%の固体含有量、pH 6.5、残留モノマー<0.01%およびMw=2300を有した。NMR分析は、生成物中のリン%は、ジアルキルホスホネートポリマー中に約40%、モノアルキルホスフィネートポリマーおよびホスホネートポリマー中に25%が取り込まれており、約35%はポリマー中に取り込まれていないことを示した。

【0036】比較例4

機械攪拌機、窒素導入口を先端に有するコンデンサー、温度計およびモノマー、開始剤および次亜リン酸ナトリウム溶液の漸次の添加用の導入口を備えた1リットル、四頸フラスコに、脱イオン水250グラムおよび0.15重量% Fe SO₄ · 7H₂O水溶液10.0グラムを添加する。このフラスコの内容物を90℃に加熱し、次いで窒素導入を開始する。冰状アクリル酸250グラム

10

からなるモノマー供給物を調製する。脱イオン水70.0グラム中に次亜リン酸ナトリウム1水和物18.4グラムを溶解することによって連鎖調整剤溶液を調製する。

開始剤溶液は、過硫酸ナトリウム2.50グラムを脱イオン水50.0グラムに溶解することによって調製する。

モノマー供給物、連鎖調整剤溶液、および開始剤溶液の別々の供給流、加熱した攪拌されているフラスコに添加する。この添加は同時的に初め、次いでそれぞれ

120分間にわたり、直線状に、別々に継続する。この

添加期間中は、フラスコの内容物を90-92℃に維持する。

この供給が完了した後に、フラスコの内容物を90-92℃に、30分間維持する。このデータを下記の表Iに示す。

【0037】下記の表Iに示されているデータは、重量%として示されている最終ポリマー「固体」含有量；総モノマー重量に基づく重量%として示されている連鎖移動剤、「CTA」；共供給した連鎖移動剤の相対量に対する基底供給物中の連鎖移動剤の相対量の「比」；NMRによって示された、ポリマー中に取り込まれた連鎖移動剤の%で示されている、「効率」；Mw；およびMn；であり、データが測定されなかつたことは「n.m.」で示されている。

【0038】

【表I】

表I

例番号	固体	NaHP	ヒール:コフィード	効率	Mw	Mn
例1	59.4	6.0	50:50	97	3680	3120
例2	58.6	7.4	100:0	98	3540	2710
例3	58.0	6.1	1:10	98	2950	2550
例4	51.0	3.5	50:50	n.m.	5720	4590
例5	55.5	4.7	0:100	n.m.	4590	3670
比較例1	43.1	6.0	50:50	91	3650	3020
比較例2	45	7.4	0:100	70	4320	n.m.
比較例3	45	14.7	0:100	65	2300	n.m.
比較例4	41.5	7.4	0:100	64	3540	2710

【0039】例6

機械攪拌機、コンデンサー、温度計およびモノマー、開始剤および次亜リン酸ナトリウム溶液の漸次の添加用の導入口を備えた2リットル、四頸フラスコに、脱イオン水366.7グラムおよび0.15重量% Fe SO₄ · 7H₂O水溶液9.1グラムを添加する。このフラスコの内容物を90℃に加熱し、次いで脱イオン水69.25グラム中に溶解した次亜リン酸ナトリウム1水和物27.6グラムの溶液を添加する。冰状アクリル酸92.1.2グラムからなるモノマー供給物を調製する。脱イオン水69.25グラム中に次亜リン酸ナトリウム1水和物27.6グラムを溶解することによって連鎖調整剤溶液を調製する。開始剤溶液は、過硫酸ナトリウム9.50

21グラムを脱イオン水70.7グラムに溶解することによって調製する。モノマー供給物、連鎖調整剤溶液、

および開始剤溶液の別々の供給流を、加熱した攪拌されているフラスコに添加する。この添加は同時的に初め、次いで180分間にわたり、直線状に、別々に添加を継続する。この添加期間中は、フラスコの内容物を90

(±)1℃に維持する。この供給が完了した後に、フラスコの内容物を90(±)1℃に、30分間維持する。

リンの94.0%がポリマー中に取り込まれた。このデータを下記の表IIに示す。

【0040】例7

例6の方法に従うが、供給は120分間にわたり直線状に、別々に継続する。リンの91.5%がポリマー中に

取り込まれた。このデータを下記の表IIに示す。

例8

例6の方法に従うが、供給は120分間にわたり直線状に、別々に継続する。リンの94.0%がポリマー中に取り込まれた。このデータを下記の表IIに示す。

【0041】例9

機械攪拌機、コンデンサー、温度計およびモノマー、開始剤および次亜リン酸ナトリウム溶液の漸次の添加用の導入口を備えた2リットル、四頸フラスコに、脱イオン水418.6グラムおよび0.15重量% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水溶液9.1グラムを添加する。このフラスコの内容物を90℃に加熱し、次いで脱イオン水17.3グラム中に溶解した次亜リン酸ナトリウム1水和物13.8グラムの溶液を添加する。冰状アクリル酸921.2グラムからなるモノマー供給物を調製する。脱イオン水69.25グラム中に次亜リン酸ナトリウム1水和物41.4グラムを溶解することによって連鎖調整剤溶液を調製する。開始剤溶液は、過硫酸ナトリウム9.21グラムを脱イオン水69.25グラムに溶解することによって調製する。モノマー供給物、連鎖調整剤溶液、および開始剤溶液の別々の供給物を、加熱した攪拌されているフラスコに添加する。この添加は同時的に初め、次いで120分間にわたり、直線状に、別々に継続する。この添加期間中は、フラスコの内容物を90(±)1℃に維持する。この供給が完了した後に、フラスコの内容物を90(±)1℃に、30分間維持する。このデータを下記の表IIに示す。

【0042】例10

機械攪拌機、コンデンサー、温度計およびモノマー、開始剤および次亜リン酸ナトリウム溶液の漸次の添加用の導入口を備えた2リットル、四頸フラスコに、脱イオン水418.6グラムおよび0.15重量% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水溶液9.1グラムを添加する。このフラスコの内容物を90℃に加熱し、次いで脱イオン水17.3グラム中に溶解した次亜リン酸ナトリウム1水和物9.2グラムの溶液を添加する。冰状アクリル酸921.2グラムからなるモノマー供給物を調製する。脱イオン水70.7グラム中に次亜リン酸ナトリウム1水和物27.64グラムを溶解することによって連鎖調整剤溶液を調製する。開始剤溶液は、過硫酸ナトリウム9.21グラムを脱イオン水69.25グラムに溶解することによって調製する。モノマー供給物、連鎖調整剤溶液、および開始剤溶液の別々の供給物を、加熱した攪拌されているフラスコに添加する。この添加は同時的に初め、次いで120分間にわたり、直線状に、別々に継続する。この添加期間中は、フラスコの内容物を90(±)1℃に維持する。この供給が完了した後に、フラスコの内容物を90(±)1℃に、30分間維持する。このデータを下記の表IIに示す。

【0043】例11

機械攪拌機、コンデンサー、温度計およびモノマー、開始剤および次亜リン酸ナトリウム溶液の漸次の添加用の導入口を備えた2リットル、四頸フラスコに、脱イオン水418.6グラムおよび0.15重量% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 水溶液9.1グラムを添加する。このフラスコの内容物を90℃に加熱し、次いで脱イオン水17.3グラム中に溶解した次亜リン酸ナトリウム1水和物17.0グラムの溶液を添加する。冰状アクリル酸921.2グラムからなるモノマー供給物を調製する。脱イオン水70.7グラム中に次亜リン酸ナトリウム1水和物51.1グラムを溶解することによって連鎖調整剤溶液を調製する。開始剤溶液は、過硫酸ナトリウム9.2グラムを脱イオン水69.25グラムに溶解することによって調製する。モノマー供給物、連鎖調整剤溶液、および開始剤溶液の別々の供給物を、加熱した攪拌されているフラスコに添加する。この添加は同時的に初め、次いで120分間にわたり、直線状に、別々に継続する。この添加期間中は、フラスコの内容物を90(±)1℃に維持する。この供給が完了した後に、フラスコの内容物を90(±)1℃に、30分間維持する。このデータを下記の表IIに示す。

【0044】例12

例8の方法に従うが、フラスコの内容物は95(±)1℃に維持する。このデータを下記の表IIに示す。

例13

例8の方法に従うが、連鎖調整剤溶液は、30分間にわたり、直線状に、別に供給する。このデータを下記の表IIに示す。

例14

例8の方法に従うが、連鎖調整剤溶液は、60分間にわたり、直線状に、別に供給する。このデータを下記の表IIに示す。

例15

例8の方法に従うが、連鎖調整剤溶液は、100分間にわたり、直線状に、別に供給する。このデータを下記の表IIに示す。

【0045】下記の表IIに示されている例はいずれも、54重量%の最終ポリマー固体レベルまで行った。連鎖

40 移動剤、「CTA」のレベルは総モノマー重量に基づく重量%で示されている；「ヒール」は初期供給物中の連鎖移動剤の相対量を示すものである；「コフィード」は共供給物中の連鎖移動剤の相対量を示すものである；示されている「温度」は℃による重合温度である；「時間」は分による連鎖移動剤の供給時間である；そしてMwが示されている。

【0046】

【表2】

17

例番号	CTA	ヒール	コフィード	温 度	時 間	Mw
5	6	50	50	89-91	180	3729
6	6	50	50	89-91	60	3680
7	6	50	50	89-91	120	3500
8	6	25	75	89-91	120	3520
9	4	25	75	89-91	120	4515
10	7.4	25	75	89-91	120	2985
11	6	25	75	94-96	120	3415
12	6	25	75	89-91	30	4610
13	6	25	75	89-91	60	3775
14	6	25	75	89-91	100	3415

18

フロントページの続き

(72)発明者 アーウィン スタンリィ フィアーマン
 アメリカ合衆国ニュージャージー州ワイン
 リングボロウ, クロスウィック プレース

23

(72)発明者 バリー ウェインステイン
 アメリカ合衆国ペンシルバニア州ドレッシ
 ャー, ブルーバード レーン 419